...ster i. W. 1927 N. 2 Phil. Dis

Chemie

Ueber die Umsetzungen zwischen dem Carbid und den Oxyden des Eisens.

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster in Westfalen.

vorgelegt von

Josef Bökmann

aus Westenholz

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1927.

Dekan: Herr Prof. Dr. v. **Salis** — Ref.: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **Schenck**

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Ueber die Umsetzungen zwischen dem Carbid und den Oxyden des Eisens

Arbeiten über das System Eisen, Kohlenstoff, Sauerstoff, die im Laufe der letzten Jahre im Chemischen Institut der Universität Münster zur Ausführung gelangten, hatten manchen wertvollen Beitrag geliefert zur Kenntnis dieses metallurgisch wichtigen, wissenschaftlich aber so schwer erfaßbaren Systems. Die schon seit langem erkannte Tatsache, daß fast sämtliche Umsetzungen zwischen den 3 Komponenten Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff umkehrbar verliefen, hatte den Weg zur Erforschung dieses ternären Systems mit Hilfe der chemischen Gleichgewichtslehre geebnet. Rechnerisch war dem Problem allerdings nur in erster Annäherung beizukommen und zwar aus dem Grunde, weil in den seltensten Fällen reine Phasen auftreten, sondern durchweg Lösungen an den Gleichgewichten beteiligt sind. Es konnte also nur eine systematische, experimentelle Behandlung zum Ziele führen. Die durch eine ganze Serie von Untersuchungen ans Licht geförderten Ergebnisse bedurften zu ihrer endgültigen Sicherstellung noch einer eingehenden Prüfung mit Hilfe von Methoden, die auch die quantitative Seite zu berücksichtigen gestatteten. Diese quantitative Behandlung ist nun ebenfalls zum größten Teil durchgeführt. Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Schenck habe ich das Studium der in dem System Eisen, Kohlenstoff, Sauerstoff auftretenden univarianten Gleichgewichte übernommen.

Sie wurden zuerst von R. Schenck beobachtet. Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen oder oxydhaltiges Eisen bei Temperaturen von 500—700° C zeigt sich nämlich je nach der Höhe des Druckes eine mehr oder minder heftige Absorption des Gases, die bei Erreichung eines bestimmten Druckes zum Stillstand kommt. Während anfangs bei jeder neuen Gaszugabe die sich einstellenden Enddrucke ständig wachsen und der Gehalt der Gasphase an Kohlendioxyd zunimmt, wird schließlich ein Gebiet erreicht, in dem die Drucke wie die Konzentrationen der Gasphase konstant bleiben, natürlich unter der Voraussetzung der gleichen

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 38, 2139.

Versuchstemperatur. Offenbar liegt hier ein druckabhängiges, also univariantes, Gleichgewicht vor. Allerdings sind auch Abweichungen von dieser Regel beobachtet worden, die wahrscheinlich auf die Herstellung des Bodenkörpers zurückzuführen sind. Dieselbe Gleichgewichtseinstellung läßt sich wieder erhalten, wenn nach Entfernung der Gasphase der Bodenkörper neues Gas entwickelt.

Die Untersuchungen Schencks und seiner Mitarbeiter Heller[1]), Semiller-Falcke[2]) und Nippert[3]) dienten dazu, die Phasenverhältnisse dieser univarianten Gleichgewichte zu klären. Die Gasphase besteht aus Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. An der festen Phase muß außer dem metallischen Eisen und dem Oxyd auch der Kohlenstoff in irgend einer Form Anteil haben. Denn die von W. Gibbs aufgestellte Phasenregel

$$P + F = n + 2,$$

worin P die Phasen, F die Freiheitsgrade und n die Anzahl der Komponenten bedeuten, verlangt für das univariante System mit den 3 Komponenten Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff 4 Phasen, wobei die Gasphase stets als einheitlich zu rechnen ist.

Es handelt sich hier also um die Beantwortung der Frage: „Liegt der Kohlenstoff in der festen Phase als elementar vor oder in der Form des Eisencarbids?"

Die Beantwortung dieser Frage hat erhebliche Schwierigkeiten verursacht. Die Annahme, daß in der festen Phase elementarer Kohlenstoff vorlag, war nach den Anschauungen der damaligen Zeit die nächstliegende. Hatte man doch keine andere Möglichkeit, die Zusammensetzung des Bodenkörpers zu ergründen als das Studium der bei der Auflösung in Säuren auftretenden Erscheinungen. Da nun allgemein die Ansicht herrschte, daß der Kohlenstoff des Eisencarbids durch verdünnte Säuren restlos in Kohlenwasserstoffe überführbar sei, und bei der Auflösung der auf vorstehend geschilderte Art mit Kohlenoxyd behandelten Bodenkörper sich stets in reichlicher Menge elementare Kohle abschied, war eben nur die eine Erklärung möglich.

Schencks eingehende Untersuchungen, die er zusammen mit Giesen und Walter[4]) und in jüngster Zeit mit

---

[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 40, 1704.

[3]) H. Nippert, Dissertation Breslau 1913.

[4]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 127, 101.

Stenkhoff[5]) durchführte, haben die Unrichtigkeit jener Anschauungen dargetan. Danach wissen wir heute, daß bei der Zerlegung des Cementits durch verdünnte Säuren in Gegenwart von Ferrosalzen ein erheblicher Teil des Kohlenstoffes in den elementaren Zustand übergeht. So ist das Haupthindernis geschwunden für die Annahme, daß der Kohlenstoff bei den eingangs erwähnten univarianten Gleichgewichten als Eisencarbid vorliegt, zumal weitere Unternehmungen über das System Eisen, Kohlenstoff, Sauerstoff diese Annahme nicht mehr umgehen ließen.

Neuere Versuche von Schenck und Dingmann[6]) zeitigten das Ergebnis, daß zwei univariante Gleichgewichte in diesem ternären System sicher zu beobachten waren, deren eingehenderes Studium für den Aufbau des Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoffdiagrammes von großer Wichtigkeit war. Für die exakte quantitative Durchführung dieser Untersuchungen war nun nichts geeigneter als ein seiner Zusammensetzung nach wohl definierter Bodenkörper. Da dieser in Form von reinem Cementit zur Verfügung stand, erstreckte sich meine Aufgabe auf das Studium der bei der Reaktion zwischen Eisencarbid und den Eisenoxyden auftretenden Erscheinungen.

I. Experimenteller Teil

a) Bodenkörper.

Schenck und Stenkhoff[7]) hatten sich für ihre weiter oben angeführte Untersuchung reinen Cementit nach dem Verfahren von Mylius, Förster und Schöne hergestellt. Ca 25 g davon stellte mir Herr Geheimrat Schenck in liebenswürdiger Weise zur Verfügung.

Die ursprüngliche Analyse dieses Materials hatte folgende Werte ergeben:

$$C = 6{,}69\ \%$$
$$Fe = 93{,}25\ \%$$
$$Si = 0{,}04\ \%$$
$$SO_4 = 0{,}08\ \%$$

Die von mir gefundenen Werte wichen etwas davon ab, da, wie sich alsbald herausstellte, ein Teil des Carbids

[5]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 161, 287.
[6]) Th. Dingmann, Dissertation Münster 1926.
[7]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 161, 287.

in Oxyd übergegangen war, wahrscheinlich infolge längerer Berührung mit der atmosphärischen Luft. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

C = 6,51 %
Fe = 91,10 %
O = 2,60 %

Die Bestimmung des Kohlenstoffs erfolgte durch Verbrennung mit Sauerstoff im Mars-Apparat, die des Eisens auf gravimetrischem Wege und der Sauerstoff wurde in einem besonderen, weiter unten beschiebenen, Versuch ermittelt. Daß der Cementit Eisenoxyd enthielt, bot für meine Messungen weiter keinen Nachteil, da er ja doch mit Eisenoxyd zur Reaktion gebracht wurde.

Als Eisenoxyd kam reinstes Fe_2O_3 nach Brandt von der Firma Merck zur Verwendung. Bei einigen Versuchen bin ich von Eisenoxyduloxyd ausgegangen, das ich durch Reduktion von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd herstellte.

Da die Reaktion

$$3\ Fe_2O_3 + CO = 2\ Fe_3O_4 + CO_2$$

bei höheren Temperaturen unter vollständiger Umsetzung verläuft, ist es nur nötig, auf eine abgewogene Menge Eisenoxyd die berechnete Menge Kohlenoxyd einwirken zu lassen, um reines Eisenoxyduloxyd zu erhalten. Nach Beendigung der Reaktion kann man sich leicht durch eine Analyse der Gasatmosphäre von der vollständigen Umsetzung des Kohlenoxyds in Kohlendioxyd überzeugen. Um größere Mengen Eisenoxyduloxyd herzustellen, kann man die Reduktion auch mit strömendem Gas vornehmen. Man hat dabei ein Gasgemisch von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd anzuwenden, deren Kohlenoxydkonzentration nicht die Gleichgewichtskonzentration des Eisenoxyduloxyds überschreitet. Bei 700° liegt diese Grenze bei ca 35 % Kohlenoxyd. Bei Anwendung des leicht zu bereitenden Gemisches von 75 % Kohlendioxyd und 25 % Kohlenoxyd erhält man also Eisenoxyduloxyd ohne große Schwierigkeit.

Das von mir hergestellte Eisenoxyduloxyd ergab bei der Analyse den Eisenwert

Fe = 72,41 %,

während die Theorie 72,36 % fordert.

b) Apparatur.

Die Apparatur lehnte sich im großen und ganzen an die an, wie sie von Schenck und seinen Mitarbeitern schon seit längerer Zeit zu den Gleichgewichtsmessungen benutzt wurde. Da jedoch einige Aenderungen sich als notwendig erwiesen hatten, will ich sie kurz noch einmal beschreiben.

Als Heizstromquelle für einen elektrischen Widerstandsofen nach Ubbelohde dienten zwei von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dem hiesigen Chemischen Institut zur Verfügung gestellten Accumulatorenbatterien von je 435 Ampérestunden Kapazität. Diese wurden anfangs abwechselnd benutzt und ermöglichten auch, solange sie nur mit geringen Stromstärken entladen wurden, eine gute Temperaturkonstanz zu halten. Als aber die Belastung der Batterien wuchs, traten erhebliche Schwankungen in der Temperatur ein, die nur dadurch behoben werden konnten, daß beide Batterien parallel als Puffer vor das Stadtnetz geschaltet wurden. Die auf diese Weise erzielte Stromkonstanz war hinreichend, um die Ofentemperatur wochenlang innerhalb 2^0 konstant zu halten.

In den Ubbelohdeofen wurde ein einseitig geschlossenes, glasiertes Porzellanrohr eingeführt, das mittels eines Glasschliffes mit der Glasleitung in Verbindung stand. Der Schliff wurde mit Hochvakuumkitt abgedichtet. In dem Porzellanrohr befand sich ein Aloskaschiffchen, das zur Aufnahme der Substanz diente. Der tote Raum im Reaktionsrohr war mit einem Porzellanstab ausgefüllt.

Es wurde ferner dafür Sorge getragen, daß das Schiffchen mit dem Bodenkörper in einem möglichst gleichmäßig erhitzten Bereich lag. Dieses wurde erreicht, indem der Hohlraum über und hinter dem Reaktionsrohr mit feuerfesten Stäben vollständig ausgefüllt und das Heizrohr an beiden Enden mit Asbestpfropfen dicht verschlossen wurde.

Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines Thermoelementes aus Platin-Platinrhodium, das, umgeben von einer Schutzhülse aus Porzellan, in das Heizrohr soweit eingeführt wurde, daß die Lötstelle in gleicher Höhe mit der Mitte des Schiffchens zu liegen kam. Die freien Enden des Elementes befanden sich in einem Thermostaten und wurden von dort aus durch eine isolierte Kupferdrahtleitung mit den Klemmen eines Millivoltmeters von Siemens u. Halske verbunden.

Zur Druckmessung im Reaktionsrohr diente ein offenes Quecksilbermanometer. Ein Quecksilberhahn schloß den Reaktionsraum gegen die übrige Apparatur ab. Daran schloß sich der Meßraum, in dem die dem Reaktionsrohr entnommenen bzw. in dasselbe hineinzulassenden Gasmengen bestimmt wurden. Er bestand im wesentlichen aus einem birnenförmigen Gefäß, das von einem größeren Wasserreservoir auf konstanter Temperatur gehalten wurde, und einem Barometer.

Die Herstellung des Barometers geschah nach folgendem Verfahren: Ein U-förmig gebogenes, innen ca 8 mm weites Glasrohr, dessen beide Schenkel je eine Länge von 1 m hatten, trug an dem einen Ende eine S-förmig gebogene Kapillare. Der nach aufwärts stehende Schenkel dieser Kapillare war in eine Kugel aufgeblasen und lief in eine zunächst offene Spitze aus. Das Manometer wurde bis etwas über die Hälfte mit sorgfältig gereinigtem und destilliertem Quecksilber gefüllt, dieses dann durch Auskochen von Luft und Feuchtigkeit gänzlich befreit und mittels einer Kohlensäure- oder Stickstoffbombe in dem erhitzten einen Schenkel nach oben gedrückt, bis es Kapillare, Kugel und Spitze vollkommen ausfüllte. Nach dem Abschmelzen der Spitze wurde der Druck auf der andern Seite weggenommen, wobei der Quecksilberfaden in der Kapillare abriß. Das Barometer wurde auf eine geeichte Spiegelskala aufmontiert.

Da das Volumen des Meßgefäßes vor dem Anschmelzen an die Apparatur durch Auswiegen mit Wasser ermittelt war, konnte auf Grund des Boyle-Mariotteschen Gesetzes auch das Volumen des ganzen Meßraumes, der auch durch Quecksilberhähne abschließbar war, leicht bestimmt werden. Natürlich war dazu noch die Feststellung des Barometerquerschnittes erforderlich, der aus den bei mehreren Messungen sich ergebenden Differenzen berechnet wurde. Auf diese Weise konnte ein Grundvolumen bis zu einem bestimmten Teilstrich auf der Barometerskala festgelegt und danach das Volumen bei jedem beliebigen Quecksilberstand im Barometer berechnet werden. Mit Hilfe dieses so festgelegten Volumens war jede beliebige Gasmenge in dem Meßraum aus der Zustandsgleichung der Gase zu ermitteln. Die Temperatur des Gases konnte für die kurze Zeit der Messung als konstant und praktisch gleich der Temperatur des Wasserreservoirs angenommen werden.

Reines Kohlenoxyd, das für mehrere Versuche benötigt wurde, stellte ich her durch Zersetzung von reinster

Ameisensäure mittels konzentrierter Schwefelsäure. Das mit konzentrierter Kalilauge gewaschene, mit festem Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd getrocknete Gas wurde in einem Quecksilbergasometer aufbewahrt.

Zum Evacuieren der Apparatur und zur Entnahme des zu analysierenden Gases diente eine Töplerpumpe.

Da völlige Abwesenheit von Feuchtigkeit für die Richtigkeit der Resultate unbedingt erforderlich war, befand sich zwischen Pumpe und Apparatur ein Phosphorpentoxydgefäß.

Die zur Untersuchung gelangenden Gase bestanden stets nur aus Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Die Analysenmethode, die schon seit Jahren im hiesigen Institut für die Gleichgewichtsmessungen beim Eisen angewandt wird und im Laufe der Zeit immer mehr vervollkommnet wurde, beruht im Prinzip auf Druckmessungen. Unter Konstanthaltung von Temperatur und Volumen wird zunächst der Gesamtdruck und nach Absorption des Kohlendioxydes der Partialdruck des Kohlenoxydes gemessen. Daraus ergibt sich ohne weiteres der Prozentsatz der beiden Bestandteile. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß auch kleine Gasmengen bis zu 1—2 ccm noch sicher analysiert werden können.

c) Versuche.

Das Eisencarbid wurde 2 Tage lang im Hochvakuum bei ca 300° getrocknet und ebenso das Eisenoxyd bezw. Eisenoxyduloxyd ca 4—5 Stunden auf 200° erhitzt, um auch die letzten Spuren von Feuchtigkeit möglichst zu entfernen. Alsdann wurden bestimmte Mengen Oxyd und Carbid abgewogen, in dem zuvor ausgeglühten Aloskaschiffchen gemischt und dieses in das sorgfältig getrocknete Porzellanrohr hineingeschoben. Nach dem Einbau in die Apparatur wurde diese langsam evacuiert, damit die feinpulverige, staubtrockene Substanz nicht aus dem Schiffchen herausgeschleudert wurde.

Zur Prüfung der Apparatur auf Dichtigkeit blieb sie zunächst 2 Tage unter Hochvakuum stehen. Die anfangs vom Manometer noch angezeigten kleineren Drucke rührten wahrscheinlich von adsorbierten Gasen und Feuchtigkeit her, die das poröse Schiffchen und die Substanz während der Beschickung aufgenommen hatten. Aber öfteres Abpum-

pen und das Phosphorpentoxydgefäß sorgten dafür, daß alsbald volles Hochvakuum bestehen blieb. Darauf wurde der Ofen langsam angeheizt und zwar zunächst nur bis 300° C. Bei der erhöhten Temperatur wurden erneut Gasmengen abgegeben, die dauernd mit der Pumpe entfernt werden mußten. Um Reaktionsgase konnte es sich hierbei nicht handeln, da nach einiger Zeit die Gasentwicklung vollständig aufhörte. Sobald dieser Punkt erreicht war, wurde die Temperatur erhöht und langsam auf die jeweilige Versuchstemperatur gesteigert. Oberhalb 300° noch entwickelte Gase zu entfernen, hielt ich nicht für ratsam, da der Bodenkörper schon unterhalb 400° zu reagieren beginnt. Daß aber selbst bei 300° noch adsorbierte Gase bezw. Feuchtigkeitsspuren festgehalten wurden, ergaben jedesmal die ersten Gasanalysen, die stets eine zu geringe Kohlendioxydkonzentration aufwiesen. Das konnte entweder noch von vorhandenem Fremdgas herrühren oder es bildete sich zwischen den Reaktionsgasen und noch anwesender Feuchtigkeit das Wassergasgleichgewicht aus.

Mit steigender Temperatur wurde die Gasentwicklung immer lebhafter. Sobald der Gleichgewichtsdruck sich eingestellt hatte, d. h. keine Aenderung des Druckes mehr zu beobachten war, wurde ein Teil des Gases aus dem Reaktionsrohr herausgelassen, seine Menge gemessen und die Zusammensetzung ermittelt. Das durch die Wegnahme des Gases gestörte Gleichgewicht stellte sich durch erneute Gasentwicklung wieder ein. So wurde durch andauernde Entnahme von Gasmengen aus dem Reaktionsrohr dem Bodenkörper immer mehr Sauerstoff und Kohlenstoff entzogen, bis schließlich die Gasmengen zu klein waren, um noch analysiert werden zu können.

In Tabelle 1, 2 und 3 sind die Werte zusammengestellt, die sich bei der so durchgeführten isothermen Reduktion annähernd äquivalenter Mengen Eisencarbid und Eisenoxyduloxyd bei den Temperaturen 600, 650 und 700° C ergeben haben. Neben den Druckwerten stehen stets die Gasmengen, die aus dem Rohr herausgenommen wurden, deren prozentuale Zusammensetzung und die danach berechneten, dem Bodenkörper entzogenen, Sauerstoff- und Kohlenstoffmengen.

Tabelle 1.

Reduktion von Fe_3O_4 durch Fe_3C bei 600° C.

Einwage: Fe_3O_4 = 0,9666 g

Fe_3C = 3,9992 g

Der Gehalt des Bodenkörpers an Sauerstoff = 7,50 %

Der Gehalt des Bodenkörpers an Kohlenstoff = 5,25 %

Versuchsdauer 128 Tage.

Nr.	Reaktionsdruck mm	Entnommene Gasmenge ccm	% CO	% CO_2	Entzogene O_2 ccm	% O_2 im Bodenkörper	Entzogene C g	% C im Bodenkörper
1	287,6	24,00	55,18	44,82	17,40	7,00	0,0129	4,99
2	267,5	20,90	54,10	45,90	15,35	6,56	0,0112	4,77
3	266,0	21,30	54,35	45,65	15,60	6,11	0,0115	4,54
4	268,0	24,05	54,06	45,94	17,60	5,60	0,0129	4,28
5	256,0	21,40	53,93	46,07	15,70	5,15	0,0115	4,05
6	250,0	21,25	54,00	46,00	15,55	4,70	0,0114	3,82
7	243,5	20,40	53,28	46,72	15,00	4,27	0,0110	3,60
8	242,5	21,00	53,64	46,36	15,40	3,83	0,0113	3,37
9	242,0	20,90	54,28	45,72	15,30	3,39	0,0112	3,15
10	244,0	20,50	53,98	46,02	15,00	2,96	0,0110	2,93
11	228,5	18,00	53,90	46,10	13,15	2,58	0,0097	2,73
12	229,0	18,95	54,03	45,97	13,85	2,18	0,0102	2,52
13	215,0	17,75	54,14	45,86	12,95	1,81	0,0095	2,33
14	204,5	19,15	56,05	43,95	13,80	1,41	0,0103	2,12
15	189,0	15,70	58,00	42,00	11,15	1,09	0,0084	1,95
16	139,5	9,10	64,00	36,00	6,20	0,91	0,0049	1,85
17	105,0	8,05	68,12	31,88	5,30	0,76	0,0043	1,76
18	80,5	6,75	71,30	28,70	4,35	0,63	0,0036	1,69
19	65,5	6,10	74,40	25,60	3,85	0,52	0,0033	1,62
20	53,0	4,35	80,00	20,00	2,60	0,44	0,0023	1,57

Tabelle 2.

Reduktion von Fe_3O_4 durch Fe_3C bei 650° C.

Einwage: Fe_3O_4 = 1,8203 g

Fe_3C = 6,0144 g

Der Gehalt des Bodenkörpers an Sauerstoff = 8,42 %

Der Gehalt des Bodenkörpers an Kohlenstoff = 5,00 %

Versuchsdauer 156 Tage.

Nr.	Reaktionsdruck mm	Entnommene Gasmenge ccm	% CO	% CO_2	Entzogene O_2 ccm	% O_2 im Bodenkörper	Entzogene C g	% C im Bodenkörper
1	558,5	43,40	59,03	40,97	30,60	7,86	0,0233	4,70
2	516,5	40,60	56,55	43,45	29,65	7,32	0,0218	4,42
3	504,0	38,85	56,35	43,65	27,90	6,81	0,0208	4,16
4	493,5	38,65	57,25	42,75	27,60	6,31	0,0207	3,90
5	516,5	39,80	57,50	42,50	28,35	5,79	0,0214	3,63
6	513,0	40,15	57,08	42,92	28,70	5,27	0,0216	3,35
7	514,5	40,80	56,73	43,27	29,25	4,74	0,0219	3,07
8	496,0	38,45	57,09	42,91	27,50	4,24	0,0207	2,81
9	478,5	22,95	57,06	42,94	16,40	3,94	0,0123	2,65
10	425,0	32,75	56,96	43,04	23,45	3,51	0,0176	2,43
11	392,5	16,00	56,73	43,22	11,45	3,30	0,0086	2,32
12	365,4	18,35	57,07	42,94	13,15	3,06	0,0099	2,19
13	356,0	9,25	57,11	42,89	6,60	2,94	0,0049	2,13
14	360,0	6,65	57,12	42,88	4,75	2,85	0,0035	2,08
15	390,5	16,20	56,23	43,77	11,65	2,64	0,0087	1,97
16	362,0	18,20	56,80	43,20	13,05	2,40	0,0098	1,84
17	353,0	11,05	56,34	43,66	7,95	2,25	0,0059	1,76
18	328,2	21,30	56,76	43,24	15,25	1,97	0,0115	1,61
19	316,5	6,80	56,45	43,55	4,90	1,88	0,0037	1,56
20	298,5	8,30	57,30	42,70	6,30	1,76	0,0047	1,50
21	296,2	22,50	63,49	36,51	15,35	1,48	0,0121	1,35
22	278,0	9,85	56,50	43,50	7,10	1,35	0,0053	1,28
23	274,5	21,00	58,79	41,21	14,85	1,08	0,0113	1,14
24	269,0	20,20	57,48	42,52	14,40	0,82	0,0108	1,00
25	217,5	16,20	59,85	40,15	11,35	0,61	0,0087	0,89
26	148,0	11,25	69,38	36,62	7,35	0,48	0,0061	0,81
27	133,3	10,10	68,75	31,25	6,65	0,36	0,0054	0,74
28	93,5	7,30	76,19	23,81	4,55	0,28	0,0039	0,69
29	65,3	5,05	83,23	16,77	2,95	0,23	0,0028	0,65

Tabelle 3.

Reduktion von Fe_3O_4 durch Fe_3C bei 700° C.

Einwage: Fe_3O_4 = 1,1992 g

Fe_3C = 3,5285 g

Der Gehalt des Bodenkörpers an Sauerstoff = 8,95 %

Der Gehalt des Bodenkörpers an Kohlenstoff = 4,86 %

Versuchsdauer 65 Tage.

Nr.	Reaktionsdruck mm	Entnommene Gasmenge ccm	% CO	% CO_2	Entzogene O_2 ccm	% O_2 im Bodenkörper	Entzogene C g	% C im Bodenkörper
1	1234,5	114,90	60,90	39,10	80,20	6,53	0,0617	3,55
2	1144,0	25,20	61,30	38,70	17,50	6,00	0,0136	3,26
3	1142,0	25,65	61,55	38,45	17,80	5,46	0,0138	2,97
4	1124,0	41,45	60,60	39,40	29,00	4,58	0,0223	2,50
5	987,0	24,00	61,00	39,00	16,75	4,07	0,0129	2,23
6	897,5	20,60	60,56	39,44	14,40	3,63	0,0111	2,00
7	900,5	19,10	60,63	39,37	13,35	3,23	0,0102	1,78
8	907,5	22,60	60,90	39,10	15,80	2,75	0,0122	1,52
9	904,0	18,80	62,98	37,02	12,90	2,36	0,0101	1,31
10	827,0	19,40	63,74	36,26	13,20	1,96	0,0104	1,09
11	704,0	21,80	64,21	35,79	14,80	1,51	0,0117	0,84
12	555,0	21,30	64,74	35,26	14,40	1,07	0,0114	0,60
13	390,0	31,90	66,14	33,86	21,35	0,42	0,0171	0,24
14	180,5	10,00	73,00	27,00	6,35	0,23	0,0054	0,12

Anmerkung: Die graphische Darstellung der in vorliegender Dissertation wiedergegebenen Messungen findet sich in der „Zeitschr. f. an. u. allg. Chemie" in der Abhandlung „R. Schenck, „Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktion-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen IV".

Zur Kritik der Werte sei noch kurz folgendes gesagt. Es hat sich nicht vermeiden lassen, daß einzelne Druck- und Analysenwerte von dem als normal anzusehenden Verlauf abweichen. Abgesehen von den ersten Werten, auf deren Zustandekommen schon hingewiesen wurde, sind auch namentlich gegen Ende des Versuches größere Schwankungen zu beobachten. Worauf diese im einzelnen beruhen, läßt sich natürlich nur vermuten. Am ehesten erklärt werden können sie noch in dem bei 650° ausgeführten Versuch, wo ja auch die Abweichungen am stärksten sind. Dort werden in der Hauptsache Unregelmäßigkeiten in der Ofentemperatur dafür verantwortlich zu machen sein. Denn bei diesem zuerst ausgeführten Versuch war noch nicht die weiter oben erwähnte Pufferschaltung eingerichtet und infolgedessen die Temperatur des Ofens während der Nacht oft um 10° C und mehr gesunken. Solange die Reaktionsgeschwindigkeit noch genügend groß war, also etwa in der ersten Hälfte des Versuches, konnten durch sorgfältige Konstanthaltung der Temperatur am Tage diese Schwankungen wohl ausgeglichen werden. Je weiter sich der Versuch jedoch dem Ende näherte, desto mehr verringerte sich naturgemäß auch die Reaktionsgeschwindigkeit, sodaß man oft 8 Tage und noch länger auf eine Gleichgewichtseinstellung warten mußte. Daß dabei Temperaturschwankungen erheblich ins Gewicht fallen können, ist verständlich. Hinzu kommt ferner, daß bei diesem Versuch der Bodenkörper nicht vollständig in einem gleichmäßig erhitzten Bereich lag, da das Aloskaschiffchen für den von mir benutzten Ofen zu lang war. Dadurch können lokale Reaktionsverzögerungen eingetreten sein, die sich in zu niedrigen oder zu hohen Werten wiederspiegeln. Bei den beiden anderen Versuchen sind diese Uebelstände nach Möglichkeit vermieden worden.

Zur Illustration der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zu Beginn und gegen Ende eines Versuches seien zwei Einstellungen bei 650° herausgegriffen und die mit fortschreitender Zeit beobachteten Druckwerte in Tabelle 4 und 5 zusammengestellt. Daraus ist die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit aller Deutlichkeit ersichtlich.

Tabelle 4.

Gleichgewichtseinstellung bei 650°

Bei Beginn der Reaktion.

Zeit in Stunden	Druck in mm
0	82,0
1	171,0
2	242,5
3	288,6
4	328,2
5	359,9
6	381,2
7	398,3
8	411,0
9	424,5
10	437,5
12	459,0
23	499,5
24	502,0
25	509,0
26	512,5
27	516,5
34	516,5

Tabelle 5.

Gleichgewichtseinstellung bei 650°

Gegen Ende der Reaktion.

Zeit in Stunden	Druck in mm
0	40,0
16	148,0
40	177,0
77	196,0
98,5	199,2
115	204,0
137	207,0
163,5	211,0
188	217,0
244,5	217,5
273	217,5

Wie eingangs erwähnt, war das von mir verwendete Eisencarbid teilweise oxydiert. Zur Bestimmung des darin enthaltenen Sauerstoffs war es nach den vorhin beschriebenen Versuchen nur nötig, eine abgewogene Menge ohne weiteren Zusatz von Eisenoxyd zur Reaktion zu bringen. Die Ausführung erfolgte bei einer Temperatur von 650° C. Aus der Menge des entwickelten Gases berechnete sich der Sauerstoffgehalt zu 2,60 %.

Gleichzeitig diente dieser Versuch dazu, das Verhalten von Eisencarbid gegenüber verhältnismäßig geringen Eisenoxydmengen kennen zu lernen. Es zeigte sich nämlich, daß hier ein ganz anderes Gleichgewicht auftrat als bei dem ersten Versuch bei 650°, wo ja bekanntlich annähernd äquivalente Mengen Carbid und Oxyd miteinander reagierten. Nachdem der Sauerstoff weitgehend aus dem Bodenkörper

entfernt war, ließ ich bei verschiedenen Anfangsdrucken Kohlenoxyd auf ihn einwirken. Es erfolgte eine teilweise Absorption des Gases und die sich einstellenden Gleichgewichte waren identisch mit den ersten. Tabelle 6 enthält die Zusammenstellung dieser Messungen.

Tabelle 6.

Bestimmung des Sauerstoffs im Fe_3C.

Einwage = 2,4470 g Fe_3C.

Gehalt des Bodenkörpers an Kohlenstoff = 6,51 %

Versuchsdauer 32 Tage.

Nr.	Temp. °C.	Reaktionsdruck mm	Entnommene Gasmenge ccm	% CO	% CO_2	Entzogene O_2 ccm	Entzogene C g	% C im Bodenkörper
1	600	296,0	13,10	55,76	44,24	9,45	0,0070	6,22
2	650	475,0	40,70	63,10	36,90	27,85	0,0219	5,32
3	650	140,0	7,00	82,70	17,30	4,10	0,0038	5,16
4	650	74,0	6,90	90,35	9,65	3,78	0,0037	5,01
						45,18		

45,18 ccm = 0,0640 g = 2,60 % O_2.

Einwirkung von CO auf den entoxydierten Bodenkörper.

Nr.	Temp. ° C.	Reaktionsdruck mm	% CO	% CO_2
5	650°	282,0	71,80	28,20
6	650	609,0	58,30	41,70

In Tabelle 7 sind Messungen enthalten die bei der Reaktion zwischen Carbid und einem großen Ueberschuß von Eisenoxyd angestellt wurden. Die Versuchstemperatur betrug 600°. Um bei der ersten Gasentwicklung eine zu weitgehende Entziehung von Sauerstoff aus dem Oxyd zu verhindern, wurde im Anfange eine Atmosphäre Kohlenoxyd vorgelegt.

Tabelle 7.

Reduktion von Fe_2O_3 durch Fe_3C (Ueberschuß von Fe_2O_3).
Temp. = 600° C.
Einwage: Fe_2O_3 = 3,4315 g
Fe_3C = 3,1445 g
Gehalt des Bodenkörpers an Sauerstoff = 17,47 %
Gehalt des Bodenkörpers an Kohlenstoff = 3,61 %
Versuchsdauer 34 Tage.

Es wurde 1 atm. CO vorgelegt (66,9 ccm CO).

Nr.	Reaktionsdruck mm	Entnommene Gasmenge ccm	% CO	% CO_2	Entzogene O_2 ccm	% O_2 im Bodenkörper	Entzogene C g	% C im Bodenkörper
1	1130,0	31,10	45,76	54,24	24,00	15,46	0,0167	2,64
2	935,0	8,35	46,48	53,52	6,40	15,40	0,0045	2,61
3	867,0	8,60	47,20	52,80	6,60	15,37	0,0047	2,60
4	787,0	21,50	47,32	52,68	16,40	15,35	0,0116	2,59
5	577,0	21,00	47,59	52,41	16,00	15,31	0,0113	2,57
6	369,0	10,20	48,70	51,30	7,70	15,24	0,0055	2,54

Bevor ich auf die theoretische Erörterung der vorstehenden Resultate eingehen kann, muß ich noch 2 Versuche anführen, deren Ergebnis für die Klärung der Phasenverhältnisse bei obigen Gleichgewichten nicht zu entbehren ist. Es sind dies bei 600 und 700° durchgeführte isotherme Reduktionen von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd.

Diese Reduktionen wurden in derselben Apparatur vorgenommen. Einer abgewogenen Menge Eisenoxyd wurde nach und nach mit bekannten Mengen Kohlenoxyd der gesamte Sauerstoff entzogen, der leicht aus dem Gehalt der Gasatmosphäre an Kohlendioxyd berechnet werden konnte. Die Kohlenoxydmengen waren so bemessen, daß immer nur ein kleiner Teil des Sauerstoffs aus dem Bodenkörper fortgeführt wurde und daß der Druck in der Apparatur stets unterhalb des univarianten Gleichgewichtsdruckes lag, da sonst nach der Bildung von freiem Eisen Carbidabscheidung eingetreten wäre und damit eine Verschiebung in der festen Phase hätte eintreten müssen. Die Einwirkungszeit des Kohlenoxyds, die anfangs ca 24 Stunden betrug, wurde natürlich mit fortschreitender Reduktion des Eisenoxyds erhöht, um jedesmal die richtige Einstellung des Gleichgewichts zu gewährleisten.

Tabelle 8 und 9 bringen die Ergebnisse der beiden Versuche zum Ausdruck.

Tabelle 8.

Reduktion von Fe_2O_3. Temp. 600° C.

Einwage: 0,9998 g Fe_2O_3. Versuchsdauer: 128 Tage.

Nr.	Aufgegeben CO ccm	Druck im Reaktionsrohr vorher	nachher	CO %	CO_2 %	Entzogene O_2 ccm	% O im Bodenkörper	
1	33,28	395,6	394,2	0	100	16,64	28,34	
2	8,35	105,8	105,0	0	100	4,18	27,89	
3	8,00	101,7	101,1	40,79	59,21	2,39	27,64	
4	35,64	422,8	421,4	44,25	55,75	10,00	26,58	I
5	37,06	438,5	436,8	45,55	54,45	10,15	25,44	
6	31,64	374,7	373,2	46,67	53,33	8,49	24,46	
7	11,70	148,2	147,2	47,77	52,23	3,07	24,07	
8	12,04	151,8	151,0	50,93	49,07	2,97	23,74	
9	25,08	303,8	301,8	52,22	47,78	6,03	23,01	
10	25,58	309,3	307,2	51,53	48,47	6,24	22,27	
11	24,17	293,5	291,7	52,59	47,41	5,77	21,51	
12	20,51	251,3	249,3	52,54	47,46	4,90	20,92	
13	20,22	246,5	244,7	52,69	47,31	4,81	20,26	
14	20,41	250,2	248,2	52,15	47,85	4,91	19,65	
15	19,01	234,0	232,2	52,78	47,22	4,52	19,03	
16	18,07	224,6	223,0	52,42	47,58	4,33	18,46	
17	18,52	228,4	226,9	52,46	47,54	4,43	17,81	
18	18,63	229,7	229,1	52,96	47,04	4,41	17,23	
19	17,90	220,2	219,6	52,92	47,08	4,24	16,64	
20	18,33	223,7	222,7	52,88	47,12	4,35	16,04	II
21	18,45	225,1	224,4	52,87	47,13	4,38	15,36	
22	18,36	225,2	224,0	52,92	47,08	4,35	14,74	
23	18,15	224,0	222,4	53,08	46,92	4,29	14,11	
24	18,20	223,4	222,2	52,68	47,32	4,33	13,40	
25	20,05	241,5	240,0	52,87	47,13	4,75	12,67	
26	19,30	231,8	230,5	52,80	47,20	4,58	11,94	
27	19,70	239,5	238,5	53,05	46,95	4,65	11,19	
28	19,30	234,0	232,4	53,25	46,75	4,52	10,50	
29	18,90	232,0	231,0	52,85	47,15	4,48	9,74	
30	18,80	230,5	228,7	52,47	47,53	4,50	9,04	
31	18,00	218,0	218,0	53,02	46,98	4,26	8,24	
32	17,60	214,0	213,0	52,98	47,02	4,17	7,50	

Nr.	Aufgegeben Co ccm	Druck im Reaktionsrohr vorher	nachher	CO %	CO_2 %	Entzogene O_2 ccm	% O im Bodenkörper	
33	17,20	203,0	201,8	53,40	46,60	4,04	6,85	
34	16,90	204,5	204,0	53,35	46,65	3,95	6,02	
35	16,90	204,0	204,0	53,59	46,41	3,93	5,42	
36	17,00	205,5	205,5	53,80	46,20	3,93	4,73	
37	15,25	185,0	185,0	53,85	46,15	3,52	4,03	II
38	17,20	179,0	179,0	54,25	45,75	3,94	3,32	
39	9,90	121,5	121,5	54,55	45,45	2,25	2,87	
40	8,50	105,5	105,5	54,42	45,58	1,95	2,51	
41	8,00	101,5	101,5	54,48	45,52	1,82	2,14	
42	7,45	93,0	93,0	54,78	45,22	1,68	1,78	
43	6,25	83,5	83,5	56,17	43,83	1,37	1,50	
44	6,00	79,5	78,5	57,20	42,80	1,28	1,22	
45	6,20	77,0	77,0	58,50	41,50	1,29	1,04	

Tabelle 9.

Reduktion von Fe_2O_3 mit CO. Temp. 700° C.
Einwage: 1,0190 g Fe_2O_3. Versuchsdauer: 40 Tage.

Nr.	Aufgegebene CO ccm	Druck im Reaktionsrohr vorher	nachher	CO %	CO_2 %	Entzogene O_2 ccm	% O_2 im Bodenkörper	
1	80,15	672,4	674,0	35,30	64,70	25,98	27,39	I
2	64,70	557,2	554,7	35,24	64,76	21,10	25,15	
3	15,85	150,0	149,2	37,25	62,75	5,00	24,62	
4	21,40	197,0	196,0	54,06	45,94	4,95	24,02	
5	19,00	175,0	175,0	58,65	41,35	3,96	23,57	
6	78,80	664,5	663,3	59,80	40,20	15,94	21,63	
7	81,00	679,5	677,2	59,60	40,40	16,46	19,59	
8	81,00	675,5	673,0	59,70	40,30	16,42	17,36	
9	81,40	678,0	677,5	60,08	39,92	16,35	15,08	
10	81,40	681,0	681,0	60,30	39,70	16,25	12,67	II
11	82,00	681,0	680,5	60,55	39,45	16,27	10,13	
12	80,00	670,0	670,0	60,15	39,85	15,95	7,42	
13	58,65	514,0	514,0	60,60	39,40	11,55	5,42	
14	53,40	462,0	462,0	60,70	39,30	10,50	3,50	
15	50,75	439,0	437,5	64,05	35,95	9,12	1,78	
16	33,80	298,0	298,0	76,43	23,57	3,99	0,95	
17	11,20	107,5	107,5	89,34	10,66	0,60	0,86	
18	8,20	77,0	77,0	92,16	7,84	0,32	0,77	

II. Theoretische Auswertung der Versuchsergebnisse.

Bei den isothermen Reduktionen von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd, denen folgende Reaktionsgleichungen zu Grunde liegen:

$$1.\ 3\ Fe_2O_3 + CO = 2\ Fe_3O_4 + CO_2$$
$$2.\ Fe_3O_4 + CO \rightleftharpoons 3\ FeO + CO_2$$
$$3.\ FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$$

treten vom Fe_3O_4 ab zwei Gleichgewichte auf, in Tab. 8 und 9 mit I und II bezeichnet. Beide Gleichgewichte sind bivariant. Denn da die Reaktionen ohne Aenderung der Molekülzahlen in der Gasphase verlaufen, sind sie unabhängig vom Druck und infolgedessen sind 2 Freiheitsgrade vorhanden. Außer der Gasphase sind an der Bildung der Gleichgewichte also 2 feste Phasen beteiligt, da ja 3 Komponenten in dem System enthalten sind. Beim Gleichgewicht I bestehen diese festen Phasen offenbar aus Eisenoxyduloxyd und einer Lösung von Eisenoxydul und Oxyduloxyd. Die Erklärung für diese Lösungsphase liegt in dem Abfall der Kohlendioxydkonzentrationen, noch bevor die Eisenoxydulgrenze erreicht ist. Dieser Abfall deutet nichts anderes an, als daß das Oxyduloxyd als Phase verschwindet und durch Bildung einer anderen Phase ein neues Gleichgewicht sich ausbildet. An diesem Gleichgewicht II ist also die Lösung von Oxyduloxyd und Oxydul ebenfalls beteiligt. Der Umstand, daß die Ausbildung des Gleichgewichtes II noch vor Erreichung der FeO-Grenze erfolgt, zeigt nun zunächst, daß daran das Oxydul ebenfalls Anteil hat. Jedoch ist es nicht das reine Oxydul, sondern es kann sich nur um eine Lösung von Oxydul und metallischem Eisen handeln, ersichtlich aus der Tatsache, daß das Gleichgewicht II sich bis tief in das FeO-Fe-Gebiet hineinerstreckt. Es ist also offenbar nicht möglich, in diesem Temperaturgebiet reines FeO zu erzeugen. Tatsächlich lehrt auch die Erfahrung, daß es bisher nicht gelungen ist, das Eisenoxydul in reiner Form zu gewinnen. Es erweist sich stets als ein Gemisch von Eisenoxyduloxyd, Eisenoxydul und Eisen. Chaudron [8]) wurde dadurch zu der Ansicht geführt,

---

Anmerkung: Die graphische Darstellung der in Tab. 8 und 9 enthaltenen Werte ist gegeben in der „Zeitschr. f. an. u. allg. Chemie" durch die Abhandlung: R. Schenck u. Th. Dingmann, „Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen III."

[8]) Compt. rend. 172. 154.

das Oxydul erleide einen partiellen Zerfall nach der Gleichung

$$4\ FeO \rightleftharpoons Fe_3O_4 + Fe.$$

Dieser partielle Zerfall besteht also schon bei einer Temperatur von 700° C.

Das völlige Verschwinden des Eisenoxyduloxydes aus der festen Phase des Gleichgewichts II gibt sich durch ein erneutes Fallen der Kohlendioxydwerte zu erkennen. Der Rest des Eisenoxyduls wird gänzlich von dem jetzt im Ueberschuß vorhandenen Eisen aufgelöst und dadurch die völlige Reduktion des Oxyduls zu metallischem Eisen mit Kohlenoxyd wenigstens in diesem Temperaturgebiet gehemmt.

Der Vergleich von Tab. 1, 2 und 3 mit Tab. 8 und 9 zeigt nun sofort, daß die Kohlenoxydkonzentrationen des univarianten Systems weitgehend identisch sind mit dem bivarianten Gleichgewicht II der Tab. 8 und 9. Daraus ist zu entnehmen, daß die beiden in vorstehendem erörterten Oxydphasen, näml. Fe_3O_4-FeO und FeO-Fe auch an dem univarianten System Anteil haben. Die Kohlendioxydkonzentrationen der Gasphase sind eben das Kriterium für die Zusammensetzung der Oxydphase. Weiter ersieht man aus Tab. 1, 2 und 3, daß die beiden in dem Temperaturintervall von 600—700° beobachteten univarianten Gleichgewichte nur in der dritten festen Phase von einander abweichen, da sie dieselben Oxydphasen aufweisen aber sich durch Druckwerte unterscheiden. Letztere sind also zweifellos das Kennzeichen für die Zusammensetzung der dritten Phase, nämlich der Carbidphase. Aber es ist nicht ohne weiteres möglich, die Carbidphasen zu identifizieren. Macht man die zunächst nahe liegende Annahme, die Carbidphase des oberen univarianten Gleichgewichts werde von reinem Cementit gebildet, so wären an dem unteren Mischkristalle von Cementit beteiligt, wobei vorläufig außer Acht gelassen sei, daß hier auch ternäre Lösungen in Betracht kommen können. Es läßt sich aber zeigen, daß diese Annahme nicht zu Recht besteht.

Dem reinen Cementit mit Eisenoxyd entspricht ein anderes Gleichgewicht. Dieses ist z. B. bei 650° beobachtet worden und dessen Werte sind in Tab. 6 enthalten. Aus der Art, wie diese Werte erhalten sind, läßt sich mit Sicherheit der Schluß ziehen, daß an diesem bivarianten Gleichgewicht

reines Eisencarbid Anteil hat. Ohne erheblichen Fehler kann man der hier stattfindenden Reaktion die Gleichung zu Grunde legen:

$$3\ Fe + 2\ CO \rightleftharpoons Fe_3C + CO_2.$$

Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ist

$$Kp = p\,\frac{C^2co}{Cco_2} = p\,\frac{\times^2}{1-\times}$$

Diese Gleichung stellt nach der analystischen Geometrie eine Kurve dar, deren Punkte sämtlich berechnet werden können, sobald die Koordinaten eines Punktes festliegen. Folgen also die Werte der Tab. 6 dieser Gleichung, so müssen unter Zugrundelegung eines Wertepaares sich aus den Gaskonzentrationen die zugehörigen Drucke berechnen lassen und diese mit den beobachteten übereinstimmen. Das ist tatsächlich der Fall, soweit man eben in diesem Temperaturgebiet eine Uebereinstimmung verlangen kann. Tab. 10 gibt eine Gegenüberstellung der beobachteten und der berechneten Druckwerte, wobei aus den unter 1) angeführten Werten für x und p zunächst K ermittelt wurde.

Tabelle 10.

Temperatur 650° C.

Nr.	x (CO) %	1—x (CO_2) %	p beob. mm	p ber. mm
1	63,10	36,90	475	—
2	82,70	17,30	140	130
3	90,35	9,65	74	61
4	71,80	28,80	282	280
5	58,30	41,70	610	629

Die Carbidphase des durch die Werte der Tab. 6 dargestellten bivarianten Gleichgewichtes wird somit von reinem Cementit gebildet. Die Druckwerte dieses Gleichgewichtes sind bedingt durch den Kohlenstoffdampfdruck des Carbids. Bei Gleichgewichten mit kleineren Drucken muß also eine Dampfdruckerniedrigung vorliegen, die nur von einer Konzentrationsänderung in der Carbidphase herrühren kann.

Für die durch die Werte der Tab. 1, 2 und 3 veranschaulichten Gleichgewichte sind daher als Carbidphase feste Lösungen anzunehmen. Das obere univariante Gleichgewicht enthält also konzentrierte Carbidmischkristalle, während an der Bildung des unteren verdünnte Mischkristalle beteiligt sind.

Immerhin bliebe dann noch die Frage zu klären, ob hier binäre oder ternäre Lösungen vorliegen, ob also an der Zusammensetzung dieser Mischkristalle auch das Eisenoxydul teilhat. Eine Entscheidung hierüber hat sich zwar bisher nicht einwandfrei treffen lassen, doch sprechen verschiedene Gründe dafür, daß hier tatsächlich Lösungen von Carbid, Oxydul und metallischem Eisen vorliegen. Zunächst besteht trotz der weitgehenden Uebereinstimmung zwischen den Analysenwerten der Tab. 1, 2 und 3 und der Tab. 8 und 9 doch ein kleiner Unterschied in dem Fallen der Kohlendioxydwerte am Schluß der Kurven. In dem univarianten System tritt nämlich ein früheres und langsameres Sinken der Kohlendioxydwerte ein als in dem bivarianten System. Meiner Ansicht nach kann dies darauf zurückgeführt werden, daß die Carbidphase einen Teil des Oxyds gelöst hat und dieses somit schwerer reduzierbar geworden ist.

Auch die Betrachtung der in Tab. 7 enthaltenen Werte läßt auf etwas ähnliches schließen. Bekanntlich sind diese Messungen in der Weise angestellt, daß Eisencarbid mit einem Ueberschuß von Eisenoxyd zur Reaktion gebracht wurde. Offenbar hat man bei dieser Umsetzung folgenden Vorgängen Rechnung zu tragen: Das aus dem Carbid freiwerdende Eisen wird infolge der hohen Sauerstofftension des Eisenoxyds bezw. Eisenoxyduloxyds in Oxydul übergeführt. Trotzdem zeigen aber die kontinuierlich fallenden Drucke unzweifelhaft an, daß das Carbid in der Bildung von Lösungen begriffen ist. Die Möglichkeit für diese Mischkristallbildung besteht aber nur dann, wenn auch das Oxydul sich daran beteiligen kann.

Die in den Tab. 1, 2 und 3 enthaltenen univarianten Gleichgewichte erscheinen in einem Koordinatensystem mit den Concentrationen der Gasphase und den Drucken als Achsen in der Form von Punkten, den sog. Univarianzpunkten. Konstruiert man ein räumliches Koordinatensystem, in dem als 3. Achse die Temperatur eingetragen wird, so ergibt die Verbindung der Univarianzpunkte unter sich

offenbar Raumkurven, die Univarianzkurven, deren Projektion auf die Druck-Temperaturebene auch in einem ebenen Koordinatensystem darstellbar ist.

Die Zusammenstellung der Werte dieser Kurven enthält Tab. 11. Für die Temperaturen 600, 650 und 700° sind diese als Mittelwerte den Tab. 1, 2 und 3 entnommen. Die Zwischenwerte sind bei denselben Versuchen aufgenommen und zwar in der Weise, daß die Temperatur entsprechend erhöht bzw. erniedrigt wurde.

Tabelle 11.

Univariante Gleichgewichtsdrucke der Reaktion

$$Fe_3O_4 + 3\ Fe_3C \rightleftharpoons 12\ Fe + 2\ CO + CO_2$$

Temp. ° C	Gleichgewicht I mm	Gleichgewicht II mm
550	105	—
570	151	—
600	267	242
650	515	360
675	784	—
700	1143	900

Erwähnenswert scheint mir noch eine Beobachtung zu sein, die ich bei dem mit Eisencarbid ausgeführten isothermen Abbau bei 600° gemacht habe. Als ich am Schluß des Versuches die letzten Gasreste aus dem Reaktionsrohr entfernt hatte, wurde der Heizstrom ausgeschaltet und die völlige Abkühlung des Ofens abgewartet. Zum Druckausgleich mit der Atmosphäre ließ ich Kohlenoxyd in das Reaktionsrohr einströmen. Als ich dann 3 Tage später das Rohr ausbauen wollte, hatte der Druck um ca 200 mm Hg abgenommen. Sobald nun beim Oeffnen des Rohres Luft in die Apparatur eintrat, erschien plötzlich in der ganzen Glasleitung, die mit dem Reaktionsrohr in Verbindung gestanden hatte, bis hinab zum Meniskus des Quecksilbers im Manometer ein rotbrauner Beschlag. Das Innere des Porzellanrohres und der Füllstab zeigten ebenfalls den feinen braunen Ueberzug. Dieser Beschlag erwies sich als äußerst fein verteiltes Eisenoxyd. Das Erscheinen dieser Oxydhaut

beim Zutritt der Luft kann nur darauf beruhen, daß eine vorher farblose flüchtige Eisenverbindung sich unter der Einwirkung des Sauerstoffs zersetzte. Als solche flüchtige Eisenverbindung kann nur das Eisenpentacarbonyl in Betracht kommen, das bei Zimmertemperatur schon einen merklichen Dampfdruck besitzt. Wie aber kann sich diese Verbindung aus Eisen und Kohlenoxyd bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck bilden? Meines Wissens ist die Bildung von Pentacarbonyl unter diesen Bedingungen bisher nicht beobachtet worden. Vielleicht handelt es sich hier um eine ähnliche Erscheinung, wie wir sie bei äußerst fein verteiltem Eisen, dem sog. pyrophoren Eisen, gegenüber dem Sauerstoff kennen.

Zusammenstellung.

Eisenoxyd und Eisencarbid wurden in wechselndem Mischungsverhältnis bei den Temperaturen 600, 650 und 700° zur Reaktion gebracht. Die sich dabei einstellenden totalen Gleichgewichte zeigten eine weitgehende Uebereinstimmung mit den früher auf anderem Wege beobachteten Gleichgewichten. Dadurch ist endgültig erwiesen, daß der Kohlenstoff in diesen Gleichgewichten nur in der Form des Eisencarbids vorliegt. Elementarer Kohlenstoff vermag Eisenoxyd unterhalb 700° nicht zu reduzieren. Diese Reduktion kann erst dann eintreten, wenn freies Eisen zugegen ist und sich intermediär Carbid bilden kann.

Ferner wurde versucht, die Phasenverhältnisse der zur Beobachtung gelangten Gleichgewichte zu klären. Es ergab sich, daß Eisenoxyduloxyd mit Oxydul und dieses mit metallischem Eisen Mischkristalle bildet. Diese Mischkristallbildung ist auch dem Eisencarbid eigentümlich. Wahrscheinlich ist an der Bildung dieser Carbidlösungen auch das Eisenoxydul beteiligt.

Es konnte gezeigt werden, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Lösungen von dem Grade ihrer Konzentration abhängig sind.

Lebenslauf

Ich bin geboren am 22. August 1893 zu Westenholz, Kreis Paderborn, besuchte das Progymnasium zu Rietberg und das Gymnasium in Brilon, wo ich Ostern 1914 das Zeugnis der Reife erhielt. Bei Ausbruch des Krieges trat ich in das Heer ein, wurde im Juli 1915 zum Leutnant d. R. befördert und geriet im März 1916 verwundet in russische Kriegsgefangenschaft, aus der ich Ende 1920 zurückkehrte. Ostern 1921 nahm ich das Studium der Chemie an der Universität zu Münster auf und bestand im Januar 1924 das Verbandsvorexamen und im Mai 1925 das Verbandshauptexamen.